

ノーシアンめっき工場からのシアン検出について

三好 康彦 嶋津 暉之 木村 賢史

1 はじめに

シアン化合物を全く使用していない工場からシアンの検出が、最近報告されている。野々村は^{1) 2) 3) 4) 5)}プリント基盤のめっき工場、アルミニウム合金溶解工場、金属熱処理工場、写真現像工場等を挙げ、千葉県⁶⁾の山本らは亜鉛めっき工場について報告している。

昨年、水質保全部水質規制課は山本らの報告とほぼ同様な工程を持つ都内A工場の放流水でシアンを検出した。筆者らは、その原因を明かにするためこれまで研究を行ってきたが、ここではこれまで明かになったことについて報告する。

ただし、シアンの生成メカニズムについてはまだ解明できていない。

2 工場の概要

(1) 製造工程

A工場のノーシアン亜鉛めっきの製造工程は図1に示したようにアルカリ脱脂、電解脱脂及び亜鉛めっきの後、有色クロメート処理、アゾ染料によるユニクロメート処理あるいは黒クロメート処理等からなる。

(2) 排水処理法

排水は酸アルカリ系排水とクロム系排水に分けられる。クロム系排水は流量調整槽に入り、一定水位になるとポンプで汲み上げ、定量ずつ還元、中和し、すでに中和した酸アルカリ系排水と混合される。次に高分子凝集剤を使用してフロックを生成させ重金属類は沈澱槽で除去される。最後にpH調整をもう一度行い放流している。なお、排水量は一日約30トンである。

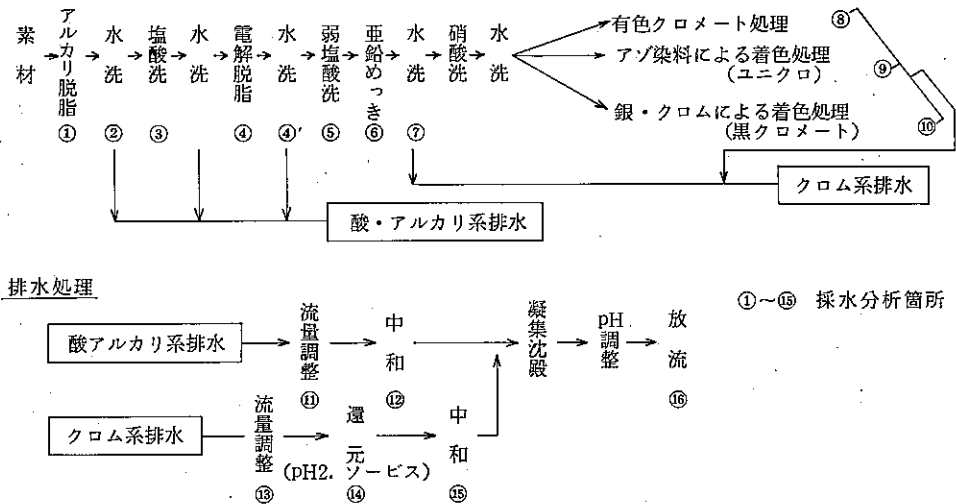


図1 工場の工程及び排水処理工程

主な工程で使用される薬品を表1に示したがシアン系化学薬品は全く使用していない。6価クロムの還元は排水をpH2に調整して、ソービス (Sodium bisulfide: 亜硫酸水素ナトリウム: NaHSO_3) で3価に還元する通常の方法である。

3 分析方法

シアン分析は4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン吸光光度法 (JISK0102) で行った。

表1 使用薬品一覧表

ライン	使用場所	使用薬品
亜鉛めっき	アルカリ脱脂槽	オルソケイ酸ソーダ 無水重リン酸塩 炭酸塩 各種界面活性剤 (ノンイオン系) 水酸化ナトリウム
	塩酸洗槽	塩酸有機溶剤 ノンイオン系界面活性剤
	電解脱脂	水酸化ナトリウム
	亜鉛めっき槽 (光沢剤)	塩化亜鉛, 塩化カリウム, カチオンポリマー アネオン活性剤, 安息香酸塩, 芳香族アルデヒド
有色クロメート処理	有色クロメート槽	無水クロム酸 硫酸 硝酸
黒クロメート処理	黒クロメート槽	硝酸銀 重クロム酸ナトリウム
ユニクロメート処理	ユニクロメート槽	アゾ染料

4 結果及び考察

(1) 各工程のシアン濃度分析

シアン濃度分析結果を表2に示した。シアンが、アルカリ脱脂槽①と亜鉛めっき槽⑥から0.10~0.13mg/ℓの範囲で検出されたが、水洗槽からは希釈されて検出濃度以下 (0.01mg/ℓ) となった。クロム還元槽⑭では最高1.64mg/ℓ, またクロム系中和槽⑮と放流水⑯でそれぞれシアンが検出された。放流水のシアン濃度がクロム系中和槽⑮より低いのはクロム系排水と酸アルカリ系排水が合わさり、希釈されたためである。

以上の分析結果から、還元剤としてソービスを加えたプロセス以後の高濃度のシアン検出が特徴であった。

(2) ソービスと各工程との関係

表3に示すように各工程水にソービスまたは亜硫酸ソーダを入れてシアン濃度分析を行ったところ、アルカリ脱脂水洗槽①から有色クロメート水洗槽⑧までシアン濃度の検出はなかった。

しかしながら、クロム系排水流量調整槽⑬からは、0.18 mg/ℓのシアン検出があった。これからユニクロメート処理と⑯黒クロメート処理⑩が、シアン生成に関係あると考えられた。

表2 Aメッキ工場のシアン分析結果

試料No	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬	⑭	⑮	⑯
採水場所	アルカリ脱脂槽	アルカリ脱脂水洗槽	塩酸洗槽	電解脱脂槽	弱塩酸洗槽	亜鉛めっき槽	亜鉛めっき水洗槽	有色クロメート水洗槽	ユニクロメート処理槽	黒クロメート着色槽	酸・アルカリ流量調整槽	酸・アルカリ系中和槽	クロム系流量調整槽	クロム還元槽	クロム系中和槽	放流水
シアン濃度 (mg/ℓ)	0.10	N.D	N.D	N.D	N.D	0.13	N.D	N.D	—	—	N.D	N.D	N.D	0.54 1.64	1.13	0.22

表3 還元剤 (亜硫酸水素ナトリウム) を入れてシアン分析を行った結果

採水場所	アルカリ脱脂槽 ①	電解脱脂水洗槽 ④	亜鉛めっき水洗槽 ⑦	有色クロメート水洗槽 ⑧	クロム系排水流量調整槽 ⑬	黒クロメート処理槽 ⑩	ユニクロメート処理槽 ⑨	黒クロメート試験	ユニクロメート試験
シアン濃度 (mg/ℓ)	N.D	N.D	N.D	N.D	0.18	0.04	0.03	N.D	N.D

そこで両者の処理槽中の溶液を採水し、ソービスを加えてシアンの分析を行ったところ、 $0.03\sim 0.04\text{mg}/\ell$ の低濃度であった。そこで、さらにユニクロメート処理槽⑨とクロメート処理槽⑩中の使用薬品にソービスを加えて分析を行ったところシアンは検出されなかった。

(3) 分析過程におけるシアン生成の検討

蒸留工程でソービスがシアン生成に関係している可能性があるため、クロム還元槽⑨の排水を採水し、これに6価クロムを十分加えてソービスを完全に酸化除去してシアンを分析したところ $1.64\text{mg}/\ell$ のシアンが検出され、濃度変化はなかった。

この結果から、シアンはソービスの存在する蒸留工程で生成したものではないと判断された。

なお、蒸留水にソービスを加え、同一分析を行ったが、シアンは全く検出しなかった。

(4) シアン化銀生成によるシアンイオンの確認

本分析においても疑似シアンの疑いがなお存在するため、蒸留し捕集したものがシアン化銀の結晶をつくるかどうか調べた。蒸留捕集するシアン濃度は低濃度であるから、結晶による白濁を確実に生じさせるために試料⑨の採水量を 2ℓ とした。還元剤を酸化分解し再蒸留して留出液を約5%の硝酸銀溶液で受けたところ、明確な白濁が生じたことからシアンが確認された。

なお、塩化銀でも同様な白濁が生じるが、塩素イオンは蒸留によっては流出しないことを確認している。

5. ま と め

(1) ノーシアン亜鉛めっき工程からシアンが生成されることを確認した。

(2) 発生濃度は排水処理工程(クロム還元槽⑨)で高く、最高 $1.64\text{mg}/\ell$ あった。

(3) シアンの生成原因については、現在不明である。

6 おわりに

山本らが調査したノーシアン亜鉛めっき工場はユニクロメート処理工程のみであるが、クロム還元槽でシアンを検出していない。酸アルカリ系排水と合流したところでは $0.32\text{mg}/\ell$ のシアンを検出している。山本らもpHの

影響など種々検討しているが、シアン生成の原因については、まだ結論をだすに至っていない。

我々と山本らの調査結果を比較するとシアンの検出された工程が異なる。使用化学薬品に何かわずかの相違があるのかも知れない。

野々村は酸化性物質と塩化ヒドロキシアルアンモニウム又は各種の有機化合物と窒素化合物との反応でシアンが生成すると述べている。

今後、分析過程でシアンが生成する可能性も含めてさらにシアン生成の原因を明らかにしていきたい。

最後に、分析その他に水質保全部水質規制課平山知子氏に多大の御助力をいただいた。

参 考 文 献

- 1) 野々村誠; シアン化合物を使用していない事業所からのシアン検出のケーススタディ——主として金属表面処理工業に関連する事業所について——, 実務表面技術, 32, 1, p.11 (1985).
- 2) 野々村誠; シアン化合物を使用していない事業所からのシアン検出とその指導, 工業技術連絡会議第24回産業公害連合部会資料, 昭和63年5月26日, 27日, 会津若松市.
- 3) 野々村誠; 全シアンの試験のための前処理におけるペルオキシ二硫酸ナトリウム, 塩化ヒドロキシアルアンモニウム及びエチレンジアミン四酢酸塩の共存によるシアン化水素の生成, 工業用水, 305, p.26 (昭和59年2月).
- 4) 野々村誠; 全シアンの試験のための前処理における各種酸化性物質の還元方法, 工業用水, 311, p.26 (昭和59年8月).
- 5) MAKOTO NONOMURA; Endogenous Formation of Hydrogen Cyanide During Distillation for the Determination of Total Cyanide, Toxicological and Environmental Chemistry, 17, p.47-57 (1988).
- 6) 山本真理, 松崎淳三; ノーシアンめっき工場からのシアン検出例について, 千葉県水質保全研究所年報別冊 1986.